

PREPARATION OF METAL MATRIX MOLD FOR DUPLICATING PLATE BODY HAVING RECESSED AND PROTRUDED INFORMATION**Publication number:** JP58217689 (A)**Publication date:** 1983-12-17**Inventor(s):** WATANABE TAKESHI; SUDOU RIYOUICHI; OKUDAIRA HIROAKI; NAKAMURA SHIGEMI; MIWA HIROAKI**Applicant(s):** HITACHI LTD**Classification:****- International:** G11B23/30; C23C18/34; C25D1/10; G11B23/18; G11B23/30; C23C18/31; C25D1/00; G11B23/18; (IPC1-7): C25D1/10; G11B23/18**- European:****Application number:** JP19820099394 19820611**Priority number(s):** JP19820099394 19820611**Abstract of JP 58217689 (A)**

PURPOSE: To obtain the titled metal matrix mold, by a method wherein the nucleus of an activating metal is formed on the sensitized and activated surface of resin and electroless plating of Ni and Co is applied to the treated surface of resin to form a conductive film for electroless plating.

CONSTITUTION: The nucleus of an activating metal is formed on the sensitized and activated surface of resin and Ni or Co is subsequently applied to the activated surface at an almost room temp. by electroless plating to form a conductive film for electroless plating. Ni electrolytic plating is further applied to obtain a metal body. This metal body is separated at the interface with the activated surface to form a negative matrix mold with a recessed and protruded information pattern.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—217689

⑬ Int. Cl.³
C 25 D 1/10
// G 11 B 23/18

識別記号

庁内整理番号
7325—4K
7177—5D

⑭ 公開 昭和58年(1983)12月17日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法

⑯ 特 願 昭57—99394

⑰ 出 願 昭57(1982)6月11日

⑱ 発 明 者 渡辺猛志

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑲ 発 明 者 須藤亮一

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑳ 発 明 者 奥平弘明

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

㉑ 発 明 者 中村成身

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 中村純之助

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 凹凸状情報を有する板状体の
複製用金属母型の製法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス等の硬質板状体の表面に形成された凹凸状の情報パターンを紫外線硬化性樹脂または可溶性樹脂の表面に転写せしめて形成した凹凸状情報パターンの複製用金属母型の製法であつて、前記樹脂表面を増感活性化してその表面に活性化金属の核を形成し、次に該活性化された表面にほぼ室温でニッケルまたはコバルトを無電解メッキして電解メッキ用導電膜となし、さらにニッケル電解メッキを行い金属体を得、該金属体を前記活性化した表面との界面で分離して前記凹凸状情報パターンの負の母型を形成することを特徴とする凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載の凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法において、

無電解メッキを完全な金属鏡面の得られる前段階で停めることを特徴とする凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法。

(3) 特許請求の範囲第1項に記載の凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法において、紫外線硬化性樹脂が炭素—炭素二重結合を有する有機材料であることを特徴とする凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法。

(4) 特許請求の範囲第1項に記載の凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法において可溶性樹脂がセルロース系高分子物質であることを特徴とする凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法。

(5) 特許請求の範囲第1項に記載の凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法において可溶性樹脂が、アセチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロースおよびブチルセルロースのうちの少なくとも1つからなる樹脂であることを特徴とする凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ビデオディスクや光ディスクメモリあるいは溝あり静電容量方式ビデオディスク用スタイラスの針先研磨皿等の凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法に関するものである。

これらの凹凸状情報パターンの複製は、一般の蓄音器用レコードの製作に用いられるものと同様の技術によって作成できる。すなわち、蓄音器用レコードの製作に用いられる方法は、振動切削針によってニトロセルローズ・ラッカー面へ音溝を切削した後、この面に、多数の圧鋳型を製造するための母型となるニッケル被膜が被着される。上述したような凹凸状情報パターンの複製の場合は、ガラス原盤上にホトリソグラフィー法により凹凸状の情報パターンを形成し、これを可溶性樹脂あるいは紫外線硬化性樹脂面上に転写し、該樹脂面に、多数の圧鋳型を製造するための母型となるニッケル被膜を形成する方式が好適である。

上述した方式においては、通常、ニッケル被膜を被着するための前処理として、表面を適当に活

性化した後、化学的還元法により銀の薄層を形成して導電性基層を作成する。次に、基層上にニッケルを電気メッキし、適当な厚さにニッケル層を形成した後、この構体を銀層とラッカー基層との界面で分離する。この方法では、通常、銀層表面を硬化するために、銀表面にニッケルおよび/またはクロムを被着するか、あるいは銀層をエッチング除去して硬質なニッケル面を露出させる。そのため、この面は原樹脂面を完全に忠実に再現せず、原記録に若干の劣化をきたすという欠点が生じる。そこで、上記の欠点を除去するために、導電性基層をニッケル等の金属の蒸着によって形成する方法が考えられる。この方法は、パターンの凹凸が小さい場合には好適であるが、深溝や深いピットや高い突起を有する一般の場合は、溝やピットおよび突起の側面の金属膜の付着が少なくなり、電気メッキ中に断線を生じたり、側面形状が不正確になるという欠点がある。

本発明の目的は、上述したような従来技術の欠点をなくし、正確に原情報パターンを転写し得る

凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法を提供するにある。本発明は、上記目的を達成するため、母型となるニッケル被膜を、まず樹脂表面を増感活性化してその表面に活性化金属の核を形成し、次にこの活性化された表面にほぼ室温でニッケルまたはコバルトを無電解メッキして電解メッキ用導電膜を形成し、さらにニッケル電解メッキを行うことによって作成することを要点とするものである。

まず、本発明の基礎となる事項を総括的に説明する。上述した従来技術の欠点は、ほぼ室温におけるニッケルまたはコバルトの無電解メッキ法によって電解メッキ用導電性基層となすことにより解消される。このほぼ室温におけるニッケルまたはコバルトの無電解メッキ法に関しては、RCA社による特公昭49-47615号公報に記載されている手法を採用することができる。同公報に記載のほぼ室温におけるニッケルまたはコバルトの無電解メッキ法は、被着体が、アルカリ性媒体によって侵されやすい形態の合成樹脂質の正のホト

レジスト材料である場合に限定されているが、条件さえ規定すれば、被着体が、負のホトレジストと見なし得る紫外線硬化性樹脂の場合であってもまたアセチルセルローズ、エチルセルローズ、メチルセルローズ、プロピルセルローズ、ブチルセルローズ等の可溶性樹脂の場合であっても、該手法が適用可能であることを見いだした。また、ニッケルまたはコバルトのほぼ室温における化学メッキ法は、浸漬法のみならず、日本コロンビア社による特開昭50-94901号公報に記載されているスプレー法も適用可能であった。

電解メッキ用導電性基層をニッケルまたはコバルトのほぼ室温における無電解メッキ法によって形成する際に問題となるのは、大きなメッキ応力である。例えば、CBSソニー社による特公昭53-26482号公報に記載の実施例のごとく、無電解ニッケルメッキ法によって0.4~0.8μ厚まで導電性基層を形成しようとする、特に平坦部分において、無電解メッキ時あるいは後段の電解メッキ時に、付着金属膜にクラック、剥離が生じる

しかし、ニッケルまたはコバルトの無電解メッキは、完全に金属鏡面が得られ不透明化する前段階で停めることにより、適用できることが判明した。すなわち、図面は、直径30 cmのアクリル基板担体上の紫外線硬化性樹脂面に、半径3 cmの位置から半径8.5 cmの位置まで、深さ5 μm、幅2 μmの溝を10 μmのピッチで螺旋状に刻んだパターン陰像を転写した基体に無電解メッキによってニッケル膜を付着させた場合の、内外周間抵抗の無電解メッキ時間依存の一例を示したものであるが、完全に金属鏡面が得られ不透明化した抵抗域3では、無電解メッキ時あるいは次工程の電解メッキ時に、平坦部の付着金属膜にクラックおよび剥離が生じた。また、抵抗域1では、後段の電解メッキ時に断線が生じた。従って、この場合の好適な抵抗値は20 Ωから1 kΩの範囲であったが、この値は転写しようとする凹凸状の情報パターンの形状によって変化するものであり、特定することはできない。つまり、凹凸状の情報パターンの形状が変化しても共通していえることは、完全に

$\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17	g/l
$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	0.5	g/l
pH (アンモニア調整)	10.3	

上記により得られた導電性基層は、半透明で完全な金属鏡面とはなっていない。内外周間の抵抗は約30 Ωであった。次に、スルファミン酸ニッケル浴で電解ニッケルメッキを行い、ニッケルを0.25 mm被着させた。浴温は30℃、pHは4.0初期電流密度は0.03 アンペア/dm²である。

樹脂面からニッケル面を分離し、溝形状を観察したところ、ガラス原盤の溝形状に正確に対応する溝が得られていた。

〔実施例2〕

ガラス基板に半径3 cmの位置から14 cmの位置まで情報ビットおよびガイド溝を形成した光ディスクビデオレコード原盤から、大日本インキ化学社製の紫外線硬化性樹脂 HSD-1 を用いて、ガラス基板担体上に情報パターンを転写させた。これに、実施例1と同様に、親水化処理、増感処理、活性化処理を行った。次に、室温用ニッケル

金属鏡面が得られ不透明化する前段階で無電解メッキを停めることが好ましいということである。このような状態の導電性基層であっても、後段の電解メッキを行った後には、良好な転写面が得られる。

以下、本発明の実施例について説明する。

〔実施例1〕

ガラス原盤に、半径3 cmの位置から14 cmの位置まで、深さ5 μm、幅2 μmの溝を10 μmピッチで螺旋状に刻んだパターンを、大日本インキ化学社製の紫外線硬化性樹脂 HDS-1 を用い、アクリル基板担体上に転写せしめた。これを30% HNO₃ 溶液に浸漬して親水化処理を行った後、塩化スズ増感溶液への浸漬、および塩化パラジウム活性化溶液への浸漬を行った。次に、室温用ニッケル・ホウ素型無電解メッキ浴（浴温30℃）に4分間浸漬して電解メッキ用導電性基層を得た。この室温用無電解メッキ浴の組成は次のとおりである。

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8.3	g/l
---	-----	-----

リン型無電解メッキ浴（浴温30℃）に3分間浸漬して電解メッキ用導電性基層を形成した。この室温用無電解メッキ浴の組成は次のとおりである。

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.1	g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.3	g/l
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	17	g/l
NH_4OH (58 wt. % 液)	3.5	cc/l

上記により得られた導電性基層は、半透明で完全な金属鏡面にはなっていない。内外周間の抵抗は約800 Ωであった。次に、実施例1と同様に、電解ニッケルメッキを行い、樹脂面からニッケル面を分離し、情報パターン形状を観察したところ、ガラス原盤の情報パターン形状に正確に対応する情報パターンが得られていた。

〔実施例3〕

ガラス基板に半径4 cmの位置から14 cmの位置まで情報ビットおよびガイド溝を形成した光ディスクメモリ原盤に、アセチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセル

ローズ、ブチルセルローズの溶液を各個に塗布し、それぞれ溶剤乾燥後、大日精化社製の紫外線硬化性樹脂 E-15 を接着剤として、ガラス基板坦体上に情報パターンを転写させた。これに、実施例 1 と同様に、親水化処理、増感処理、活性化処理を行った。次に、室温用無電解コバルトメッキ浴（浴温 30℃）に 5 分間浸漬して電解メッキ用導電性基層を形成した。この室温用無電解メッキ浴の組成は次のとおりである。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	12	g/l
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9.1	g/l
NH_4OH (58 wt. % 液)	1.3	cc/l
$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	0.3	g/l

上記により得られた導電性基層は、半透明で完全な金属鏡面にはなっていない。内外周間の抵抗は約 60 Ω であった。次に、実施例 1 と同様に、電解メッキを行い、樹脂面からコバルト面を分離し、情報パターン形状を観察したところ、ガラス原盤の情報パターン形状に正確に対応する情報パターンが得られていた。

ック、剥離が生じた。また、無電解ニッケルメッキ浴の浸漬時間を 15 分間にしたところ、この時点で、平坦部のニッケル膜にクラック、剥離が生じていた。これらの電解メッキ用導電性基層は完全な金属鏡面状態であった。

上述したように、本発明によれば、凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型が、正確な転写パターンをもつものとして安定に得ることができ、次工程のために極めて良好な金属母型を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明を実施する場合、円盤の内外周間の抵抗値の、無電解ニッケルメッキ時間に対する依存性を示す図表である。

代理人弁理士 中村純之助

〔実施例 4〕

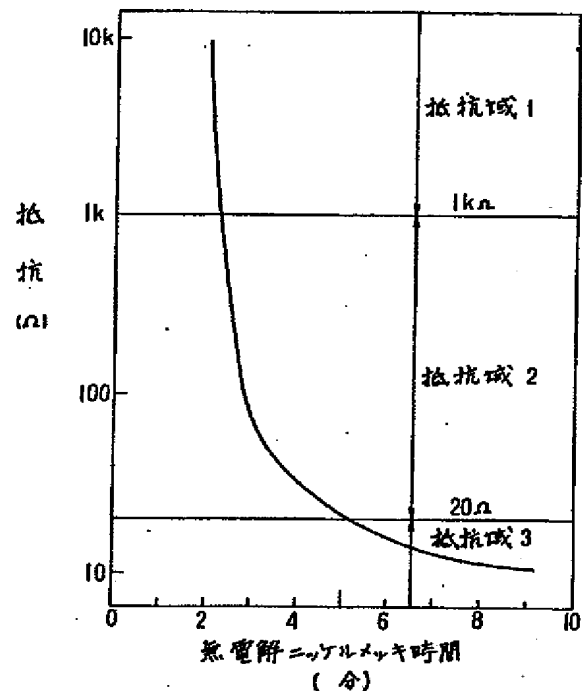
実施例 1 と同一の被着体に対する無電解ニッケルメッキをスプレー法で検討した。液温は 30℃、塗布時間は 3 分間であり、液の組成は次のとおりである。

ニッケル液	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	g/l
	NH_4Cl	50	g/l
還元液	NaBH_4	1	g/l
	NaOH	4	g/l
	pH	12	

上記により得られた導電性基層は、半透明で完全な金属鏡面にはなっていない。内外周間の抵抗は約 40 Ω であった。次に、実施例 1 と同様に、電解ニッケルメッキを行ったところ、実施例 1 と同様に良好であった。

〔比較例〕

実施例 1 と同様の検討を行い、無電解ニッケルメッキ浴の浸漬時間を 8 分間にしたところ、後段のニッケルメッキ時に、平坦部のメッキ膜にクラ



第1頁の続き

⑦発明者 三輪広明

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内